
1 / 1 DWPI - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

1979-47685B [26]

Title :

Photopolymerisable compsns. - comprise polymerisable cpd. contg. ethylenically unsatd. double bond and initiator comprising aromatic oxo cpd. and nicotinamide deriv.

Derwent Classes :

A60 A89 E14 G06

Patent Assignee :

(FUJF) FUJI PHOTO FILM CO LTD

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

 JP54060386 A 19790515 DW1979-26 *

Priority Details :

1977JP-0126271 19771020

IPC s :

C08F-002/50

Abstract :

JP54060386 A

The photopolymerisable compsns. comprise (a) a polymerisable cpd. having ≥ 1 ethylenically unsatd. double bond (unsat. carboxylic acids, salts and esters with polyols, oligo- or polyesters having hydroxyl group(s) in the molecule or polyphenols) and (b) a photopolymerisation initiator compsn. comprising a cpd. having ≥ 1 oxo-oxygen atom coupled with an aromatic ring and/or a cpd. having ≥ 1 oxo-oxygen atom coupled with a carbon atom coupled with a carbon atom in an aromatic ring; and (c) a benzyl-1,4-dihydro-nicotinamide of formula (I) (where R1 is halogen or 1-5C alkyl).

The compsns. have increased photopolymerization rate and are thus highly photosensitive.

Manual Codes :

CPI: A02-A09 A08-C A08-C09 E07-D04 E10-F02A G06-F03D

Update Basic :

1979-26

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/2 PLUSPAT - ©QUESTEL-ORBIT

PN - JP54060386 U 19790426 [JP54060386U]
AP - 1977JP-U133682 19771006
PR - 1977JP-U133682 19771006
IC - (U) B23C-007/00 B23D-045/04

2/2 PLUSPAT - ©QUESTEL-ORBIT

PN - JP54060386 A 19790515 [JP54060386]
TI - (A) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION
PA - (A) FUJI PHOTO FILM CO LTD
PA0 - (A) FUJI PHOTO FILM CO LTD
IN - (A) KONDOW SHIYUNICHI; MATSUFUJI AKIHIRO; UMEHARA AKIRA
AP - 1977JP-0126271 19771020
PR - 1977JP-0126271 19771020
IC - (A) C08F-002/50
AB - (JP54060386)

PURPOSE: To prepare a photopolymerizable composition having increased photopolymerization, sensitivity by using an oxo oxygen compound together with a nicotinic amide derivative as photopolymerization initiators.

CONSTITUTION: A photopolymerizable composition comprising (A) a polymerizable compound having one or more ethylenic unsaturated double bonds, and (B) a photopolymerization initiator system consisting of (a) a compound having an aromatic ring bonded to one or more oxo oxygen atoms, or a compound having an aromatic ring bonded to one or more oxo oxygen atoms through carbon atoms, e.g. benzanthrone, 1,2-benzathraquinone, etc., and (b) 1-(unsubstituted or substituted) benzyl-1, 4-dihydronicotinic amide expressed by the formula (R' is halogen or 1- 5C alkyl)

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑯日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54—60386

⑤ Int. Cl.²
C 08 F 2/50

識別記号 ②日本分類
26(3) B 0
26(3) A 221

厅内整理番号
6358-4 J

番号 ④③公開 昭和54年(1979)5月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑤光重合性組成物

◎特 願 昭52—126271

○出願 昭52(1977)10月20日

登 明 者 近藤俊一

朝霞市大字溝沼105番地 富士
写真フィルム株式会社内

同 松藤明博

朝霞市大字溝沼105番地 富士
写真フィルム株式会社内

⑦発明者 梅原明
朝霞市大字溝沼105番地 富士
写真フィルム株式会社内

⑦出願人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地

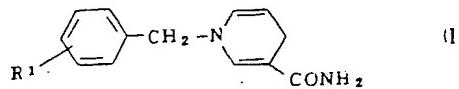
⑦代理人 弁理士 深沢敏男 外1名

明細書

1. 発明の名称 光電合性組成物

2. 特許請求の範囲

①エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する重合可能な化合物。および②光重合開始剤を必須の構成成分とする光重合性組成物において、該光重合開始剤が(回)芳香族に結合したオキソ酰素原子を少なくとも1個有する化合物および芳香族の炭素原子に結合している炭素原子に結合したオキソ酰素原子を少なくとも1個有する化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種と。(b)一般式 (I) で表わされる1-(酰基換又は置換)ベンジル-1-アシヒドロニコチンアミドとの組合せであることを特徴とする光重合性組成物。



(上式においてR¹はハロゲン原子または炭素原子数1から3までのアルキル基を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は光重合性組成物に関するものであり、
さらに詳しくは、光重合開始剤に特徴を有する光
重合性組成物に関するものである。

従来、塗料、印刷インク、接着剤などの組成物の成分として放射線照射により硬化しうる不飽和化合物を用い、かかる組成物に可視光線、紫外線、X線等の電磁波や電子線、中性子線、 α 線等の粒子線を作用させると組成物中の上記化合物は重合して硬化し、さらにかかる作用を重合開始剤組成物の存在下に為さしめるとその重合速度は著しく大きくなることが広く知られている。これらの技術についてはたとえば米国特許第3,531,235号、同第3,531,246号、同第3,551,311号および同第3,558,387号、ベルギー国特許第808,179号、特開昭49-111078/1号の各公報に記載されているが、かかる技術によつて得られるものは優れたたわみ性、耐化学薬品性、耐摩耗性、光沢、接着性および色相等の特長をもつているが、その反面組成物

の硬化の感度が低いので画像形成における像露光に長時間を要するため、細密な画像の複合には触れにわずかな振動があると良好な画質の画像が再現されず、また歓光の光源または粒子線源のエネルギー放散率を増大しなければならないためにそれに伴なう多大な発熱の放散を考慮する必要があり、さらに熱による組成物の皮膜の変形および変質も生じ易い等の問題があつた。

本発明者らは、光重合性組成物の感度を増大させることにより上記のような諸問題を解決すべく精緻研究を重ねていたが、ある特定の組成の光重合開始剤がエチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な化合物の光重合速度を著しく増大させることを見出し、本発明に到達したものである。

本発明の目的は光重合性組成物(いわゆる感光性樹脂(フォトポリマー)の一タイプ)に用いる高感度の光重合開始剤および光重合開始剤系を提供することである。

本発明のさらに他の目的は広く一般にエチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な化合物を含む。

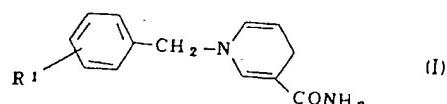
数1から5までのアルキル基を用いて

本発明の光重合性樹成物におけるエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する重合可能な化合物(以下、エチレン性化合物という。)とは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合をもつ化合物であつて、モノマー、プレポリマー、すなわち²量体。³量体および他のオリゴマー、ならびに分子内にエステル結合を2個以上含むオリゴエステルモノマーおよびポリエステルモノマー、それらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。それらの例としては不飽和カルボン酸およびその塩、その脂肪族ポリオール化合物、分子内にヒドロキシル基を有するオリゴエステル類(またはポリエステル類)又は多価フェノール類とのエステル等があげられる。(ポリオール化合物としては、前述のポリオール化合物とニ塩基酸とのオリゴエステル、ポリエステル等のオリゴマー、ポリマーをも含む。)

不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、

特開昭54-60386(2)
む光重合性樹成物の光重合速度を増大させる光
合開始剤および光重合開始剤系を提供すること
ある。

本発明は、①エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する重合可能な化合物、およびの光重合開始剤を必須の構成成分とする光重合性組成物において、該光重合開始剤が(a)芳香環に結合したオキソ酸素原子を少なくとも1個有する化合物および芳香環の炭素原子に結合している炭素原子に結合したオキソ酸素原子を少なくとも1個有する化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種と、(b)一般式(I)で表わされる $-(-\text{無基換又は置換})\text{ベンシル}-$ 、 4-ジヒドロニコチンアミド との組合せであることを特徴とする光重合性組成物である。



(上式において R^{-1} はハロゲン原子)

メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソク
ロトン酸、マレイン酸がある。不飽和カルボン酸
の塩としては、前述の酸のナトリウム塩およびカ
リウム塩がある。

前述の脂肪族ポリオール化合物および多価フェノール類としてはエチレングリコール、トリエチレン glycol、テトラエチレン glycol、テトラメチレン glycol、ネオペンチル glycol、1,10-デカンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、プロピレンジオール、プロピレングリコール等の二価アルコール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の三価アルコール類、およびそれらの多量体、ペンタエリトリトール、シベンタエリトリトール、トリベンタエリトリトール、他の多量体ペンタエリトリトール、ソルビトール、d-マニトール等の糖類、ジヒドロキシマレイン酸等のジヒドロキシカルボン酸類、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等の多価フェノール類などがある。脂肪族ポリオール化合物

と不飽和カルボン酸とのエステルの具体例としてはアクリル酸エステルとして、ジアクリル酸チレングリコールエステル、トリアクリル酸トリエチレングリコールエステル、ジアクリル酸ノ、ヨーブタンジオールエステル、ジアクリル酸テトラメチレングリコールエステル、ジアクリル酸プロピレングリコールエステル、トリアクリル酸トリメチロールプロパンエステル、トリアクリル酸トリエチロールエタンエステル、ジアクリル酸テトラエチレングリコールエステル、ジアクリル酸ベンタエリトリトルエステル、トリアクリル酸ベンタエリトリトルエステル、ジアクリル酸ジベンタエリトリトルエステル、トリアクリル酸ジベンタエリトリトルエステル、テトラアクリル酸ベンタエリトリトルエステル、ジアクリル酸ジベンタエリトリトルエステル、トリアクリル酸ジベンタエリトリトルエステル、テトラアクリル酸ジベンタエリトリトルエステル、ペンタアクリル酸ジベンタエリトリトルエステル、ヘキサアクリル酸ジベンタエリトリトルエステル、オクタアクリル酸トリベンタエリトリトルエステル、テトラメタクリル酸ソルビトルエステル等がある。メタクリル酸エステルとして、ジメタクリル酸テトラメチレングリコールエステル、ジメタクリル酸トリエチレングリコールエステル、トリメタクリル酸トリメチロールプロパンエステル、トリメタクリル酸トリメチロールエタンエステル、ジメタクリル酸ベンタエリトリトルエステル、トリメタクリル酸ジベンタエリトリトルエステル、ジメタクリル酸ベンタエリトリトルエステル、トリメタクリル酸ベンタエリトリトルエステル、ジメタクリル酸ジベンタエリトリトルエステル、テトラメタクリル酸ジベンタエリトリトルエステル。

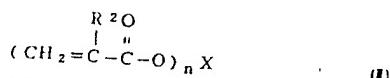
テル、オクタメタクリル酸トリベンタエリトリトルエステル、ジメタクリル酸エチレングリコールエステル、ジメタクリル酸ノ、ヨーブタンジオールエステル、ジメタクリル酸テトラメチレングリコールエステル、テトラメタクリル酸ソルビトルエステル等がある。イタコン酸エステルとしてはジイタコン酸エチレングリコールエステル、ジイタコン酸プロピレングリコールエステル、ジイタコン酸ノ、ヨーブタンジオールエステル、ジイタコン酸ノ、ヨーブタンジオールエステル、ジイタコン酸テトラメチレングリコールエステル、ジイタコン酸ベンタエリトリトルエステル、トリイタコン酸ジベンタエリトリトルエステル、ベンタイタコン酸ジベンタエリトリトルエステル、ヘキサイタコン酸ジベンタエリトリトルエステル、テトライタコン酸ソルビトルエステル等がある。クロトン酸エステルとしてはジクロトン酸エチレングリコールエステル、ジクロトン酸プロピレングリコールエステル、ジクロトン酸テトラメチレングリコールエステル、ジクロトン酸

エステル、ベンタアクリル酸ジベンタエリトリトルエステル、ヘキサアクリル酸ジベンタエリトリトルエステル、オクタアクリル酸トリベンタエリトリトルエステル、トリアクリル酸ソルビトルエステル、テトラアクリル酸ソルビトルエステル、ベンタアクリル酸ソルビトルエステル、ヘキサアクリル酸ソルビトルエステル、ボリエスチルアクリレートオリゴマー等がある。メタクリル酸エステルとして、ジメタクリル酸テトラメチレングリコールエステル、ジメタクリル酸トリエチレングリコールエステル、トリメタクリル酸トリメチロールプロパンエステル、トリメタクリル酸トリメチロールエタンエステル、ジメタクリル酸ベンタエリトリトルエステル、トリメタクリル酸ジベンタエリトリトルエステル、ジメタクリル酸ベンタエリトリトルエステル、テトラメタクリル酸ジベンタエリトリトルエステル。

ベンタエリトリトルエステル、テトラクロトン酸ソルビトルエステル等がある。イソクロトン酸エステルとして、ジイソクロトン酸エチレングリコールエステル、ジイソクロトン酸ベンタエリトリトルエステル、テトライソクロトン酸ソルビトルエステル等がある。マレイン酸エステルとして、ジマレイン酸エチレングリコールエステル、ジマレイン酸トリエチレングリコールエステル、ジマレイン酸ベンタエリトリトルエステル、テトラマレイン酸ソルビトルエステル等がある。さらに前処のエステルの混合物もあげることができる。

分子内にヒドロキシル基を有するオリゴエスチル類（またはボリエスチル類）と不飽和カルボン酸のエステルとしては、オリゴエスチルアクリレートおよびオリゴエスチルメタアクリレート（以下、両者をあわせてオリゴエスチル（メタ）アクリレートという。）がある。オリゴエスチル（メタ）アクリレートとは、アクリル酸又はメタクリル酸、多価カルボン酸およびポリオールのエス

ル化反応によって得られる反応生成物で推定される構造式は一般式(I)



で表わされる化合物であり、ここで R_2O は水素原子又はメチル基を表わし、 X はポリオールと多価カルボン酸から成る。少くとも 1 つのエステル結合を含むエステル残基を表わし、 n は 1 から 6 までの整数である。

エステル残基 X を構成するポリオールとしては、例えばエチレンクリコール、1,2-ブロビレンクリコール、1,4-ブタジオール、1,4-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリトリトール、ソルビトールなどのポリオール、ジエチレンクリコール、トリエチレンクリコール、テトラエチレンクリコール、デカエチレンクリコール、テトラデカレンクリコール、ポリエチレンクリコール、ジブロビレンクリコール、トリブロビレンクリコ

らの一方が又は両方が 2 分子以上含まれているものが含まれる。即ちエステル結合が X 中に少くとも一つ含まれていればいかなるものも使用できる。また、 X 中に水酸基がのこっているもの、或いはこれが一価カルボン酸とエステルを形成しているか又はメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基で置換されているものも含まれる。また X 中にカルボン酸がのこっているものでもよい。一般式(I)中の n の数及び X 中に含まれるエステル結合の数はふつう 1 ～ 6 個の範囲である。 n の値が 2 以上の時、一つのポリエステル(メタ)アクリレート分子中に、アクリロイル基又はメタクリロイル基のいずれかのみを含むものを用いてもよいが、また、一つの分子中にアクリロイル基とメタクリロイル基を任意の割合で含むものでもよい。オリゴエステル(メタ)アクリレートの具体例とその推定構造式は、エステル残基を構成する多価アルコール及び多価基酸の種類及び、一分子中の重合性官能基の数 n とともに特開昭54-60336(4)号明細書に示す。

特開昭54-60336(4), レンクリコールなどのポリエーテル型がある。

一方、エステル残基 X を構成する多価カルボン酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロルフタル酸、テトラブロムフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、レゾルレノールジ酢酸、ビスフェノール A ジ酢酸等の芳香族多価カルボン酸、マレイン酸、フマル酸、ハイミック酸、イクコン酸等の不飽和脂肪族多価カルボン酸、マロン酸、ホスツ酸、クリタール酸、アジピン酸、ピメリシン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の飽和脂肪族多価カルボン酸などがある。

エステル残基 X は、上記の如きポリオールと多価カルボン酸のそれぞれ一種類づつから構成されているもの、及びそれらの一方が又は両方が二種以上のものから構成されているものが含まれる。またポリオールと多価カルボン酸がエステル残基 X 中に、1 分子づつ含まれているもの、及びそれ

して記載されている化合物をあげることができる。そのほかに特開昭54-60336号(米国特許第3,732,100号に対応する)明細書に記載されている不飽和エステル類等をもあげることができ。

次に本発明の光重合性組成物において著しい特徴をなす光重合開始剤について説明する。成分(a)の芳香族に結合したオキソ酸素原子を少なくとも 1 個有する化合物および芳香族の炭素原子に結合したオキソ酸素原子を少なくとも 1 個有する化合物からなる群(以下、芳香族系カルボニル化合物という)としては、芳香族アシロイン類、芳香族アシロインエーテル類、芳香族ケトン類、多環縮合型キノン類を用いることができる。芳香族アシロイン類の具体例としては、ベンゾイン、オートルオイン、p-トルオイン、アニリイン、フロインをあげることができる。芳香族アシロインエーテル類の具体例としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインセオブチ

特開昭54-60386(5)

フェナントラキノン、3-ブロモフェナントラキノン、2-クージメチルフェナントラキノン、2-クージ-tert-ブチルフェナントラキノン、1-エーベンズアントラキノンをあげることができる。

これらの芳香族系カルボニル化合物のうちでは、感光度の増大、入手のしやすさ、光重合性組成物との相溶性や絶対安定性、形成された画像の強度等の観点から、ベンズアントロン、1-エーベンズアントラキノンおよびフルオレノンが好ましい。

光重合開始剤の成分(II)は一般式(I)で表わされる
ノ-(無置換又は置換)ベンジル-ノ-ジヒドロニコテンアミドである。一般式(I)において、
置換基Rは、弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃
素原子のハロゲン原子、メチル基、エチル基、ブ
ロピル基、イソブロピル基の炭素原子数1~3の
アルキル基または水素原子を表わす。なお、一般
式(I)により表わされる化合物のベンジル基には、
置換基Rの他に置換基R⁰(その具体例はRの場
合と同じである。)を有してもよい。

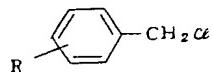
ルエーテル、オートルオインメチルエーテル、オ
ートルオインメチルエーテルをあげることができ
る。芳香族ケトン類としては、ベンゾフェノン、
フェニルトリルケトン、2-クロロベンゾフェノン、
2-クロロアセトフェノン、アセトフェノン、
プロピオフェノン、ベンジル、2,2'-ジメチ
ルベンジル、ミヒラーケトン、ビス(2-アミノ
フェニル)ケトン、フェニルβ-ナフチルケトン、
フルオレノン、アントロン、ベンズアントロン、
1,10'-ビアントロン、ベンゾフェノンオ
キシド(キサントン)、ベンゾフェノンスルフィ
ド(チオキサントン)をあげることができる。多
垢結合型キノン類としては、アントラキノン、1
-ヒドロキシアントラキノン、ノーメチルアント
ラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチ
ルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラ
キノン、ノ-クロロアントラキノン、ノ-ブロモ
アントラキノン、2-クロロアントラキノン、フ
エナントラキノン、ノーメチルフェナントラキノ
ン、ジエチルフェナントラキノン、2-クロロ

一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、
ノ-ベンジル-ノ-ジヒドロニコテンアミド
(触点122~124°C)、ノ-(ノ-クロロ
ベンジル)-ノ-ジヒドロニコテンアミド(触
点130~131°C)、ノ-(2-クロロベン
ジル)-ノ-ジヒドロニコテンアミド(触
点139~141°C)、ノ-(2,4-ジクロロ
ベンジル)-ノ-ジヒドロニコテンアミド、
ノ-(ノ-ブロモベンジル)-ノ-ジヒドロ
ニコテンアミド、ノ-(2-メチルベンジル)-
ノ-ジヒドロニコテンアミド(CAS

Registry No. [36-33-3/-4])、
ノ-(ノ-メチルベンジル)-ノ-ジヒドロ
ニコテンアミド(CAS Registry No. [
36-33-29-0])、ノ-(ジエチルベン
ジル)-ノ-ジヒドロニコテンアミド(触
点117~119°C)、ノ-(ノ-ブロピルベン
ジル)-ノ-ジヒドロニコテンアミド(触
点132~134°C)、ノ-(ノ-ブチルベンジ
ル)-ノ-ジヒドロニコテンアミド、ノ-

- (ジヒドロキシニコテンアミド)、ノ-(ノ-イソブロピルベ
ンジル)-ノ-ジヒドロニコテンアミド、
ノ-(ジイソアミルベンジル)-ノ-ジヒ
ドロキシニコテンアミドをあげることができる。

一般式(I)で表わされるノ-(無置換又は置換)
ベンジル-ノ-ジヒドロニコテンアミドは一
般式(I)で表わされる(無置換又は置換)ベンジル



(Rは前述のRと同じ意味を表わす。)
クロリドとニコテンアミドから栗柄、中島、大
河原の「工業化学雑誌」第21巻第160頁以降
(1968年)に記載されている方法により合成
することができるほか、J.F.Bielman, H.
J.Calicotの「Bull.Soc.Chim.Fr.」誌
第1968年卷(1), 第1154~1159頁に記載
の方法およびD.Mauzerali, F.H.Westhei
merの「J.Am.Chem.Soc.」誌第72巻第

2261～2264頁(1955年)に記載の方法により合成することができる。

本発明の光重合性組成物中に含有される光重合開始剤の量は、エチレン性化合物に対する重合ペーセントで約0.1%から約2.0%までの広い範囲をとることが可能であり、好ましくは同じく約0.1%から約1.0%までである。光重合開始剤の成分重量の比(a):(b)は約3.0:1から約1:3.0までの範囲で好ましくは約1.0:1から1:1のまでの範囲である。

前述のエチレン性化合物と光重合開始剤とを含有する本発明の光重合性組成物にはさらに公知の皮膜形成能を有する高分子物質(バインダー)、熱収縮防止剤、可塑剤、着色剤、表面平滑剤などの添加剤を必要に応じて含有させることができる。

特に後述するごとき剥離現像を行なうための感光材料、あるいは液体による現像を行なうための感光材料のごとく、感光材料上にレジスト(肉厚の)画像をつくる目的には皮膜形成能を有する高分子物質(バインダー)を併用することができる。

ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキシド等が有用である。また露光後の硬化部分の皮膜の強度をあげるためにアルコール可溶性ナイロンや、ヌービス(メーヒドロキシフェニル)プロパンとエビクロロヒドリンのポリエーテルなども有用である。これらの有機高分子重合体は全組成中に任意な量を混和させることができると、9.0%を越えることは形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。また剥離現像時に用いられる液状有機高分子重合体は塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどの塩素化ポリオレフィン(塩素含有量約6.0～約25重量%)、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル(アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基など)、アクリル酸アルキルエステル(アルキル基は同上)とアクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ステレン、ブタジエン等のモノマーの少くとも一種との共重合物、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合物、

特開昭54-60386(6)
そして重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と相溶性のある有機高分子重合体である限り、バインダーとしてどれを使用してもさしつかえないが、望ましくは剝離現像、水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする様な高分子重合体を選択すべきである。有機高分子重合体は単なる該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく現像液として用いられる水、弱アルカリ水、あるいは有機溶剤の種類に応じてそれに親和性があるものを選んで使用される。たとえば水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。この様な有機高分子重合体としては側鎖にカルボキシル基を有する付加重合体、たとえばメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、マレイン酸共重合体、クロトン酸共重合体等があり、又同様に側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他水酸基を有する付加重合体には環状酸無水物を附加させたもの等が有用である。この他に水溶性有機高分子重合体として

ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合物、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニルと塩化ビニルの共重合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルとステレンの共重合物、アクリロニトリルとブタジエン及びステレンとの共重合物、ポリビニルアルキルエーテル(アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基等)、ポリメチルビニルケトン、ポリエチルビニルケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリステレン、ポリ- α -メチルステレン、ポリアミド(ϵ -ナイロン、 ϵ - ϵ -ナイロン等)、ポリ- β 、 β -ブタジエン、ポリイソブレン、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、塩化ゴム、ポリクロロブレン、塩化ゴム、エチルセロース、アセチルセルロース、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ステレン-ブタジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンなどのホモポリマー又は共重合物がある。共重合物の

特開昭54-60386(7)

複合物、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、塩化ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンなどである。

これらのポリマーは、単独で用いてもよいが、光重合性組成物の溶媒（脱布液）の調合から、塗布、乾燥に至る製造工程中に脱混合を起さない程度に良いポリマーを、適当な比で二種以上混合して用いることができる。

場合、その成分モノマーの含有比は、広範囲の値をとりうるが、一般には、少側モノマー成分がモル比で10%以上と10%以下の範囲のものが好適である。またこれら以外の熱可塑性の高分子物質であつても、前記の条件を満たすものであれば、本発明に用いることができる。

上記のポリマーのうち、本発明の光重合性組成物とともに好適に用いられるものとしては、塩素化ポリエチレン（塩素含有量約60～約75重量%）、塩素化ポリプロピレン（塩素含有量約60～約75重量%）、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合物（塩化ビニルのモル含量率20～80%）、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合物（アクリロニトリルのモル含量率10～30%）、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合物（アクリロニトリルのモル含量率10～30%）、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、エチルセルロース、アセチルセルロース、塩化ビニル-酢酸ビニル共

の遮光前の絶時安定性を向上させる目的で含有させることができるのである。

着色剤としては、例えば酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、フタロシアン系顔料、アゾ系顔料などの顔料や、メチレンブルー、クリスタルバイオレット、ローダミンB、フクシン、オーラミン、アゾ系染料、アントラキノン系染料などの染料があるが、使用される着色剤が光重合開始剤の吸収波長の光を吸収しないものが好ましい。かかる着色剤は、バインダーとエチレン性化合物の合計量100重量部に対して顔料の場合は0.1重量部から3重量部、染料の場合は0.01重量部から10重量部、好ましくは0.1重量部から3重量部の範囲含有させるのが好ましい。上述の着色剤を含有させる場合には、着色剤の補助物質としてステアリン酸ジクロロメチルおよびその他の塩素化脂肪酸などを用いることが好ましく、その量は、着色剤/重量部に対して0.005重量部から0.5重量部までの範囲で用いることができる。しかし光重合性組成物中に可塑剤が含有

される場合には着色剤の補助物質は不要である。可塑剤としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカオリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレートなどのフタル酸エステル類、ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカブリル酸エステルなどのクリコールエステル類、トリクレジルホスファート、トリフェニルオスマートなどのホスフェート類、ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオチルアゼレート、ジブチルマレエートなどの脂肪族二塩基酸エステル類、くえん酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチルなどがある。

表面平滑剤としてはラノリン、パラフィンワックスおよび天然ワックス等がある。

必要に応じて本発明の組成物に含有させることができる上記の種々の表面活性剤は光重合性組成物の全量に対して3重量%まで、好ましくは1重量%までの範囲で用いることができる。

本発明の光重合性組成物は溶剤に溶解して塗布液（光重合性組成物の溶液）にして、これを支持体上に公知の方法により塗布し、溶剤を除去して、光重合性感光材料として用いるのが、最も一般的な本発明の光重合性組成物の用い方である。

溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、レクロヘキサン、ジイソブチルケトンなどの如きケトン類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、醋酸メチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチルなどの如きエステル類、例えばトルエン、キレン、ベンゼン、エチルベンゼンなどの如き芳香族炭化水素、例えば四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム、1.1.1.

セルロースニトарат、セルロースジアセタート、セルローストリアセタート、セルロースアセタートチラート、セルロースアセタートプロピオナート、ポリステレン、ポリエチレンテレフタラート、ポリエチレンイソフタラート、ビスフェノールAのポリカーボナート、ポリエチレン、ポリブロピレン、ナイロン(6-ナイロン、6.6-ナイロン、6.10-ナイロン等)、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合物、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合物、塩化ビニリデン共重合物、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルをあげることができる。また、上述の物質の薄板を2つ以上堅固に接着したもの、例えば、サメット、新アルミニウム積層板、鉄-銅-アルミニウム積層板、鉄-クロム-銅積層板、表面にポリエチレンをコーティングした紙、表面にセルローストリアセタートをコーティングした紙、表面を閻極酸化して表面に酸化アルミニウム層を形成させたアルミニウム板、公知の方法で表面に酸

トリクロロエタン、モノクロロベンゼン、クロルナフタリンなどの如きハロゲン化炭化水素、例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレンクリコールモノメチルエーテル、エチレンクリコールモノエチルエーテルアセテートなどの如きエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどがある。

本発明の光重合性組成物を適当な形態（例えば前述の溶液）で適用するための支持体としては、著しい寸法変化を越さない平面状の物質や他の形状の物質がある。平面状の物質の例としては、ガラス、酸化珪素、セラミック、紙、金属、例えば、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、錫、鉄、クロム、ニッケル、銅、金、白金、パラジウム、アルミニウムを主成分とする合金、亜鉛を主成分とする合金、マグネシウムを主成分とする合金、第一亜鉛合金、鉄-ニッケル-クロム合金、銅を主成分とする合金、金属化合物、例えば酸化アルミニウム、酸化鈷(SnO₂)、酸化インジウム(Ir₂O₃)、ポリマー、例えば、再生セルロース、

化クロム層を形成させたクロム板、酸化鉄の層を表面に設けたガラス板、酸化インジウムの層を表面に設けた酸化珪素の板を支持体として用いることもできる。

これらの支持体は感光性画像形成材料の目的に応じて透明なもの不透明ものの選択をする。透明な場合にも無色透明なものだけでなく、J.SMPTE 第67卷第296頁(1980年)などに記載されているように染料や顔料を添加して着色透明にしたもの用いることができる。不透明支持体の場合にも紙や金属のごとく本来不透明なものの他に、透明な材料に染料や酸化チタン等の顔料を加えたもの、特公昭47-19068号に記載されている方法で表面処理したプラスチックフィルムおよびカーボンプラック等を加えて完全に遮光性とした紙、プラスチックフィルム等を用いることもできる。また表面に砂目立て、電解エッティング、陽極酸化、化学エッティング等の処理により微細な凹陥を設けた支持体、および表面をコロナ放電、紫外線照射、火炎処理等の予備処理

した支持体を用いることもできる。さらにまたガラス繊維、炭素繊維、ポロン繊維、種々の金属繊維、金属性ワイスカー等の補強剤を混入して強度を増大させたプラスチック支持体を用いることもできる。

支持体はその表面に必要に応じて結合を容易にする為に必要な他の塗布層或いはハレーション防止層、紫外線吸収層、可視光線吸収層を設けても良い。

又、本発明の組成物は酸素による感度の低下を防止する意味から、米国特許第3,060,026号明細書中に記載されている如き真空焼粹を用いて露光を行なうか、除去することのできる透明カバーを設けるか、或いは特公昭40-17823号公報に記載されているように感光層の上に酸素の透過性の小さい被覆層を設けることができる。

本発明の光重合性組成物が光重合し硬化・乾燥する速度を決定する要因には、支持体、とくにその表面の性質、組成物中の特定成分、光重合開始剤の全光重合性組成物中の含有量、光重合性組成

度でなくてはならない。光照射は任意の有利な温度で行なつてもよいが、実用上の理由から室温すなわち10°Cから40°Cまでの範囲で行なうのが最適である。光によつて硬化された本発明の組成物は乾燥しており弾力があり、耐摩耗性及び耐化学薬品性を示し、またすぐれたインク受容性、親水一親水平衡、しみ解消性。初期ロールアッズ性等を有し、特にあらかじめ感光性を付与した平版印刷用の刷版材料およびフォトレジスト等の用途に適性を持つている。本組成物はまた印刷インク；金剛石、フィルム、紙類、樹物類等の接着剤；金属、プラスチックス、紙、木材、金屬箔、樹物、ガラス、厚紙、製版用厚紙等に用いる光硬化性の塗料からびに道路、駐車場および空港等の標識その他に用いることができる事はいうまでもない。

本発明の組成物を例えは印刷インクのビヒクルとして使用する時は、既知量の染料で着色すると同時に各種公知の有機顔料、例えは、モリゾデー・オレンジ、チタン白、クロムイエロー、フタロ

物の層の厚さ、光源の性質（照射スペクトルの特性）、強度、燃素の有無ならびに周囲の気温等が含まれる。光の照射は、各個方法の中の任意の一つあるいはそれらを組合せて行なつてもよい。例えは組成物は、それが有効な露光器を与える限り、どんな光源と型のものから得られる活性光線に曝露されてもよい。というのは本発明の光重合性組成物は一般にその波長が約ノドロルムから約500nmまでの範囲の紫外光および可視光の領域において最大感度を示すからである。しかし本発明の組成物は真空紫外線、X線、γ線の範囲の短波長の電子波および電子線、中性子線およびα線等の粒子線にも感度を有しているので、それらも画像露光に利用することができる。紫外線および可視光線領域の適当な光源の例としては、カーボンアークランプ、水銀蒸気ランプ、キセノンランプ、螢光ランプ、アルゴングロー放電管、写真用フラツドランプおよびヴァン・デ・グラーフ加速器などがある。

光照射時間は、有効な光量を与えるに充分な程

シアニンブルーおよびカーボンブラック等で着色することができる。またビヒクルの使用可能量は、組成物全重量の約2%からタダ・タマまでの範囲、着色剤の重量は約0.1%から0.5%までの範囲で用いることができる。印刷材料には、紙、粘土被覆紙および医療用厚紙も含まれる。

本発明の組成物はさらに天然繊維および合成繊維の繊物類の処理に適しており、例えは布地印刷インク用ビヒクル、あるいは防水性、耐油性、耐汚れ性、耐折り目性等を与えるための繊物類の特殊処理に用いるビヒクルの中に使用することができる。

本発明の光重合性組成物を接着剤として使う場合は、接着される基質の少なくとも一つは、紫外光または可視光に対して半透明でなくてはならない。本発明の組成物を用いて基質を接着してえられる被覆物の代表的な例としては、重合体を被覆したセロファン、たとえはポリプロピレンを被覆したセロファンなど、アルミニウムまたは銅などの金属にポリエチレンテレフタレートフィルムを

被覆したもの。アルミニウムにポリプロピレンを被覆したものなどがある。

本発明の光硬化可能な組成物は金属、ガラスおよびプラスチックスの表面にローラー方式およびスプレー方式で塗装または印刷するための塗料として用いることができる。またガラス、ポリエスチルフィルムおよびビニルポリマー、重合体被覆セロファン、例えば使い捨てのコップやびんに用いた処理または未処理ポリエチレン、処理及び未処理ポリプロピレン等には、着色塗装方式を使用してもよい。塗装してもよいような金属の例にも、サイジングを施したまたは施さないブリキも含まれる。

本発明の光硬化可能な光重合性組成物から調整される感光性画像形成材料は、本発明の組成物からなる層を感光性要素としてシート状またはプレート状の支持体の表面上に有する材料である。

本発明の組成物を用いた感光性画像形成材料のひとつの形態として、支持体の表面に本発明の組成物の層を設け、さらにその上に透明なプラスチ

画像露光が完了する。次に組成物の層の露光しなかつた部分を、例えば重合体を溶解せずにエチレン性化合物（モノマーまたはプレポリマー）のみを溶解するような溶媒を使用すること、またはいわゆる剥離現象により除去する。感光性画像複製材料中に用いる場合には、光硬化可能な組成物の溶媒除去（乾燥）後の厚さは、 $2\text{ }\mu\text{m}$ から $15\text{ }\mu\text{m}$ まで、好みでは $3\text{ }\mu\text{m}$ から $100\text{ }\mu\text{m}$ までの範囲である。たわみ性は層の厚さが厚くなればなるほど減少し、耐摩耗性は、層の厚さが薄ければ薄いほど減少する。

印刷インク、塗料組成物および接着剤として使用する場合は、本発明の組成物は揮発性溶剤なしで使用することができる。その場合には公知の含油樹脂性および溶剤型のインク又は塗料よりすぐれた長所を幾つか持つている。

本発明の光重合性組成物は、容易に入手できる化合物を組合せた光重合開始剤を用いたことにより増大した光重合速度を有する、すなわち高感度であるという効果を有するものであり、また前述

特開昭54-60336(10) クフィルムを設けた構成のものがある。この構成の材料においては、後述する画像露光の直前に透明プラスチックフィルムを剥離して用いることができるし、また透明プラスチックフィルムを存在させたまま透明プラスチックフィルムを通して、あるいは支持体が透明な場合には支持体を通して、画像露光し、しかる後に透明プラスチックフィルムを剥離することにより露光されて硬化した部分の層を支持体の上に残留させ、露光されずに硬化されなかつた部分の層を透明プラスチックフィルムの上に残留させる（あるいは、露光されて硬化した部分の層を透明プラスチックフィルムの上に残留させ、露光されずに硬化されなかつた部分の層を支持体上に残留させる。）、いわゆる剥離現象する型の材料として特に有利に用いることができる。

本発明の組成物を用いた感光性画像形成材料は、光照射された部分における付加重合反応が所望の厚さに達して完了するまで、その光重合可能な組成物の層の特定の部分を光に曝露することにより

の光重合開始剤にエチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な化合物一般に対して大きい光重合速度を与えることができるので、広い応用範囲を有するものである。

以下、実施例および比較例に基づいて本発明およびその効果を具体的に説明する。

実施例1～10ならびに比較例1および2

(1) 感光材料の調製

光重合性組成物（溶液）の調成は東ノホのとおりであつた。なお、数値は重合部を表わし、「-」は用いなかつたことを示す。

第1表の成分を容器に入れて3時間攪拌して溶解させたのち、得られた溶液をスピナード（回転差布機）でアルミニウム板上に敷布し、これを温度 50°C で10分間乾燥して感光層（光重合性組成物の層）を形成させた。感光層の乾燥後の厚さは約 $10\text{ }\mu\text{m}$ であつた。

(2) 感光材料の感度の測定

感光材料の感光層上に光学濃度比 $\sqrt{2}$ の光学桿（光学濃度段数は0～15段である。）を減圧し

て感光させて置き、光源（水銀灯、出力 2 kW ）から 50 cm の距離をおいて $1/3$ 秒露光したのち、感光膜を 1 min 、ノートリクロロエタンで 30 秒 間処理して現像した。現出した画像の対応する光字模の最高段数を試料の感度として採用し、その数値を第Ⅰ表に記載した。段数が高いほど感度も高いことを意味する。

なお、光重合性組成物のバインダーは次のものを用いた。

塩素化ポリエチレン: 4 の重組モルテン溶液の 25°C における粘度が約 90 c p s で、塩素含有率が約 66 重量% の高分子化合物。

ポリメタアクリル酸メチル：メチルエチルケトン
溶液の30°Cにおける極限粘度

[7] 30 °C メチルエチルケトンが 0.282
の高分子化合物。

第ノ表で、Bは実施例、Cは比較例を表わす。

表
光合性組成物(溶液)の組成(重量%)

	C ₁	C ₂	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉	E ₁₀
エチレン化物	ヘンタエトリトール	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
合物	トリメタクリレート											
	キサントン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
光	フルオレノン	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	3
重	ベンゾイン	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—
合	メチルエーテル											
(a)	ベンズ	5	—	—	—	3	—	—	3	2	3	—
成	アントロシン											
分	1,4-ベンズ	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—
合	アントラキノン											
(b)	チオキサントン	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—
成	1-ベンジル-4,4-ジヒドロニコシアミド	—	5	2	2	2	2	—	—	1	2	—
分	1-(4-エチルベンジル)-4,4-ジヒドロニコシアミド	—	—	—	—	—	—	—	2	1	—	2
(b)	1-(4-エチルベンジル)-4,4-ジヒドロニコシアミド	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
塩	化	4,4'-メチレン	—									
バイ	ポリエチレン											
イ	ポリメタクリル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,4'-メチル
ン	メチル											
樹	1,4-ジクロロエタン	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
脂	度	2	0	4	9	5	14	8	6	13	11	12.7

THIS PAGE BLANK (USPTO)